

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-262040

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

G11B 7/24

(21)Application number : 04-093906

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 19.03.1992

(72)Inventor : IKARI YOSHIHIRO  
TAMURA NORIHITO

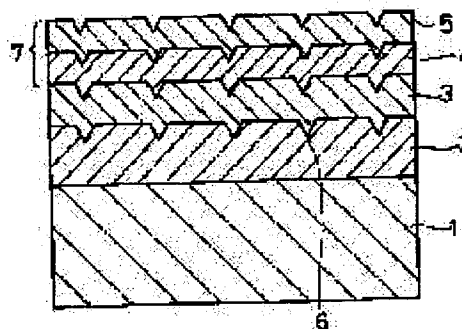
## (54) OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a write-once optical data recording medium excellent in recording reproduction characteristics and enabling high density recording by providing a data recording membrane having a twolayered structure consisting of a layer based on Te and a layer based on Bi and Sb on a support.

**CONSTITUTION:** A write-once optical data recording medium is produced by providing a data recording membrane composed of a two-layered structure consisting of a layer based on Te and a layer based on Bi and Sb on a substrate composed of org. matter such as an acrylic resin or inorg. matter such as glass.

Concretely, the replica of a tracking grooves 6 is formed on the surface of a doughnut-shaped transparent substrate 1 composed of chemical reinforced glass using an ultraviolet curable resin layer 2 and an org. substrate layer 3 composed of nitrocellulose and, subsequently, a Bi<sub>49</sub>Sb<sub>49</sub>S<sub>2</sub> layer 4 is formed on the transparent substrate 1 by sputtering and a Pb<sub>3</sub>Te<sub>79</sub>Se<sub>18</sub> layer 5 is laminated on the layer 4 to form an optical data recording membrane 7 to produce an optical disk.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262040

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
	5 2 1 C	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-93906

(22)出願日 平成4年(1992)3月19日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 碓 喜博

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 田村 礼仁

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

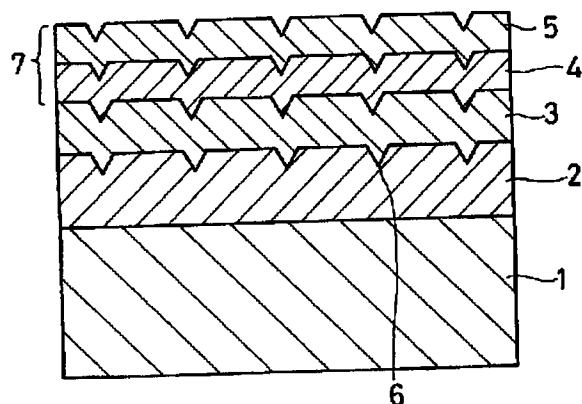
(74)代理人 弁理士 梶山 信是 (外1名)

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体

(57)【要約】

【構成】 基板上に、Teを主成分とする層と、BiおよびSbを主成分とする層からなる2層構造光情報記録用薄膜を積層させた追記型光情報記録媒体。該BiSb系層はBi, Sb, M<sub>z</sub> (式中、x, yおよびzは何れもat%であり、 $10 \leq x \leq 60$ ,  $40 \leq y \leq 90$ および $0 < z \leq 20$ の範囲内の値であり、MはO, N, C, As, S, Se, Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Rh, Cr, Mo, WおよびTaからなる群から選択される少なくとも1種類の元素である)で示される成分から形成されている。

【効果】 記録用ビームの照射をうけたとき、整った形状のピットで記録でき、なおかつ、従来の記録膜を持つ表面張力および粘性を変え、記録ピットが拡大することを防止する。その結果、高密度記録が実現できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、該基板上に積層された情報記録用薄膜とを有し、該薄膜は記録用ビームの照射をうけて表面に凹部または孔部を形成することからなる追記型の光情報記録媒体において、前記情報記録用薄膜はTeを主成分とする層と、BiおよびSbを主成分とする層との2層構造からなることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 前記BiおよびSbを主成分とする層は一般式 $BixSbyMz$ （式中、 $x, y$ および $z$ はどれもat%であり、 $10 \leq x \leq 60$ 、 $40 \leq y \leq 90$ および $0 < z \leq 20$ の範囲内の値であり、MはO, N, C, As, S, Se, Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Rh, Cr, Mo, WおよびTaからなる群から選択される少なくとも1種類の元素である）で示される成分から形成されていることを特徴とする請求項1の光情報記録媒体。

【請求項3】 2層構造の情報記録用薄膜の合計厚さが3～300nmの範囲内である請求項1の光情報記録媒体。

【請求項4】 Teを主成分とする層対BiおよびSbを主成分とする層の膜厚比が1/3以上3以下の範囲内である請求項1の光情報記録媒体。

【請求項5】 Teを主成分とする層対BiおよびSbを主成分とする層の膜厚比が1:1である請求項4の光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光情報記録媒体に関する。更に詳細には、本発明は、レーザ光等の記録用ビームによって、基板上に設けられた所定の記録用薄膜に、例えば、映像や音声などのアナログ信号をFM変調したものや、例えば、電子計算機のデータやファクシミリ信号などのデジタル情報を、リアルタイムで記録することを可能とする追記型の光情報記録媒体（例えば、光ディスク）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、記録膜にレーザ光等の記録用エネルギービームを照射し、凹状または孔部を形成させることにより情報の記録を行う追記型の情報記録用薄膜において、Te-Se、Pb-Te-Se、Te-C、Ag-Te-C、As-TeなどのTeを主成分とするTe系の材料を蒸着、スパッタリング等の方法で作製した記録膜が高い光吸収率、適当な低融点、低熱伝導率、整った形の孔を形成させるための表面張力や粘性から孔形成による記録膜の代表的な材料の一つに挙げられている。

【0003】これらの薄膜は一般に、ガラスやプラスチックなどの高光透過率の基板上に形成され、追記型の光情報記録媒体として用いられている。

【0004】しかし、上記の材料からなる記録膜に記録

用ビームを照射するとその初期に薄膜が溶融、蒸発、昇華あるいは変形して基板に達する小さな孔が形成されるが、表面張力などの効果によって初期に形成された小孔の拡大作用が生じ、記録用ビームが照射されて記録膜の融点よりも温度が高く溶融して部分全体が孔となってしまう。従って、小さな孔を開けて高密度記録を実現しようとしても、孔の拡大作用のために記録ピットの高密度記録を達成することができないという問題があった。このような従来技術に関する公知例として、例えば、特開昭57-66996号公報、特開昭58-22446号公報および特公昭62-44333号公報などが挙げられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記のように、従来の記録膜に記録用ビームを照射して局所的に加熱し、溶融、蒸発あるいは昇華させて孔（記録用ピット）を形成させる場合に、表面張力などによる孔の拡大効果によって記録ピットが大きくなり易く、そのため、単位記録面積当りの記録容量に限界が生じ、高密度記録を達成できないという問題があった。従って、本発明の目的は、記録膜に記録用ビームを照射しても形成される記録ピットが小さいままで保持され、更に、整った形成の記録ピットを形成でき、記録再生特性に優れ、高密度記録が可能な追記型光情報記録媒体を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明では、基板と、該基板上に積層された情報記録用薄膜とを有し、該薄膜は記録用ビームの照射をうけて表面に凹部または孔部を形成することからなる追記型光情報記録媒体において、前記情報記録用薄膜はTeを主成分とする層と、BiおよびSbを主成分とする層との2層構造からなることを特徴とする追記型光情報記録媒体を提供する。

## 【0007】

【作用】前記のように、2層構造光情報記録用薄膜におけるBiおよびSbを主成分とする層は、記録用ビームの照射を受けたとき、整った形状のピットで記録でき、なおかつ、従来の記録膜が持つ表面張力および粘性を変え、記録ピットが拡大することを防止する。その結果、本発明の2層構造光情報記録用薄膜は形状の整った小さな記録ピットを形成することができ、高密度記録が実現できる。

## 【0008】

【実施例】本発明の追記型光情報記録媒体の具体的構成について更に詳細に説明する。

【0009】本発明の2層構造情報記録用薄膜におけるTeを主成分とする層は、Teを50at%を超え、100at%まで含有することを意味し、Te以外の成分を含む場合、Te以外の成分としては、例えば、Se, As, Sb, Bi, S, Si, Ge, Sn, Pb, Al,

Ga, In, Tl, Zn, Cd, Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Rh, Cr, Mo, W, TaおよびCからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を使用することができる。

【0010】上記のBiおよびSbを主成分とする層は、その膜厚方向の平均組成が次の一般式で表されるものである。

Bi, Sb, M

(式中、x, yおよびzは何れもat%であり、 $10 \leq x \leq 60$ ,  $40 \leq y \leq 90$ および $0 < z \leq 20$ の範囲内の値であり、MはO, N, C, As, S, Se, Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Rh, Cr, Mo, WおよびTaからなる群から選択される少なくとも1種類の元素である)

従って、BiおよびSbを主成分とする層は少なくとも3種類の成分から構成されている。x, yおよびzの一層好ましい範囲は、 $20 \leq x \leq 60$ ,  $40 \leq y \leq 80$ および $0 < z \leq 15$ である。また、x, yおよびzの特に好ましい範囲は、 $30 \leq x \leq 60$ ,  $40 \leq y \leq 70$ および $0 < z \leq 10$ である。この組成範囲にある本発明の2層構造情報記録用薄膜は整った形状の小さな記録ピットで記録でき、しかも、優れた記録再生特性を示す。

【0011】前記の一般式において、Mで表される元素のうち、As, S, SiおよびGeは記録ピットの形状を整える効果がある。また、In, Sn, Pb, Ga, ZnおよびCdは光吸収を増し、記録感度を向上させる効果がある。一方、Al, Au, Ag, Cu, Ti, Pd, Rh, Cr, Mo, WおよびTaは光反射率を高める効果を有する。更に、O, CおよびSeは耐酸化性を向上させ、Nは膜の安定化に役立ち、Tlは膜の構造変化を防ぐ効果がある。

【0012】本発明の光情報記録用薄膜のTeを主成分とする層の膜厚は2nm~200nmの範囲内であることが好ましい。また、BiおよびSbを主成分とする層の膜厚は1nm~10nmの範囲内であることが好ましい。積層した2層膜の合計の厚さは3nm~300nmの範囲内であることが好ましい。この膜厚の合計厚さが3nm未満では記録ピットの小径化の効果が少なく、また、300nmを超えると記録感度が低下するので好ましくない。2層構造情報記録用薄膜の膜厚は3nm~80nmの範囲内であることが好ましい。Teを主成分とする層とBiおよびSbを主成分とする層の膜厚比を1/3以上3以下の範囲内とすることが好ましい。膜厚比1/3未満または3を超えるところでは若干の記録ピット(孔)の小径化は認められるが、著しい記録ピットの小径化は認められない。膜厚比は1/2以上2以下の範囲内が特に好ましく、両層の膜厚比を1:1とすることが最も好ましい。

【0013】Teを主成分とする層とBiおよびSbを主成分とする層からなる本発明の2層構造情報記録用

薄膜において、記録ピットの形状が整っていて、かつ、記録ピットを小径化することのできるメカニズムは、孔形成の際に、孔の周囲部で2層膜の少なくとも一部が溶融して混じり合って高融点の合金あるいは金属間化合物が生成され、表面張力などの効果で孔の拡大が起こる前に、あるいは、孔の拡大が生じつつある間に孔の周囲部が急速に凝固するものと考えられている。

【0014】所望により、基板と2層構造光情報記録用薄膜との間に別の層を介在させることもできる。例えば、基板表面に接して紫外線硬化樹脂層を設けることができる。これはトラッキング用の溝を形成するためなどに用いられる。また、基板と記録用薄膜との間にニトロセルロース、テフロンのような有機下地層を設けることもできる。これは記録感度向上などに用いられる。これら紫外線硬化樹脂層および有機下地層の膜厚自体は特に限定されないが、使用する場合は一般的に、紫外線硬化樹脂層の膜厚が2μm~100μmの範囲内で、有機下地層の膜厚が20nm~500nmの範囲内であることが好ましい。

【0015】本発明の2層構造光情報記録用薄膜の成膜方法としては、真空蒸着、ガス中蒸着、スパッタリング、イオンビームスパッタリング、イオンビーム蒸着、イオンプレーティング、電子ビーム蒸着、CVD、プラズマ重合、塗布などの方法を使用することができる。また、有機下地層の形成方法としては上記成膜法に加えて、スピンコートなどが使用できる。紫外線硬化樹脂層は一般にホットポリメライゼーション法(2P法)で形成することができる。

【0016】本発明の2層構造光情報記録用薄膜は結晶でも、非晶質状態でもどちらでもよい。結晶の場合には膜の安定性の点で好ましく、非晶質状態の場合にはノイズが低くなるという点で好ましい。Te系膜とBi-Sb系膜の一方が結晶で他方が非晶質であることも可能である。

【0017】本発明の記録膜を形成する基板あるいは基材(テープなど)はアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレンなどの有機物でもよく、あるいは、ガラスなどの無機物でもよい。また、これらの複合材料でもよい。

【0018】本発明の光情報記録媒体はディスク状としてばかりでなく、テープ状、ドラム状、カード状などの他の形態をとることもできる。

【0019】以下、本発明の光情報記録媒体について具体例を挙げて更に詳細に説明する。

#### 【0020】実施例

図1に本発明の光情報記録媒体の一例の模式的部分断面図を示す。図において、直径が30cmで厚さが1.1mmのドーナツ状化学強化ガラスからなる透明基板1の表面に、紫外線硬化樹脂層2およびニトロセルロースからな

る有機下地層3によって、トラッキング用の溝6のレプリカを形成した透明基板1上に、Bi<sub>49</sub>Sb<sub>49</sub>S<sub>2</sub>層4をスパッタリング法によって約5nmの膜厚に形成し、次いで、Pb<sub>3</sub>Te<sub>79</sub>Se<sub>18</sub>層5を約10nmの膜厚で積層して光情報記録用薄膜7を形成し、光ディスクを作製した。この光ディスクを、1000rpmの速度で回転させ、半導体レーザ光のパワーを記録が行われない低レベルに保持して、光記録ヘッド中のレンズで集光し、この集光ビームを、薄膜7からの反射光を検出することによってトラッキング用の溝6の中心と光スポットの中心とが常に一致するように光ヘッドを駆動させた。このようにトラッキングを行いながら、更に記録用薄膜7上に焦点が合焦されるように自動焦点合わせを行い、3T信号をデューティ比50%で記録した。この記録によって、Bi<sub>49</sub>Sb<sub>49</sub>S<sub>2</sub>層4とPb<sub>3</sub>Te<sub>79</sub>Se<sub>18</sub>層5からなる光情報記録用薄膜7に孔（記録ピット）が形成され \*

\*た。

#### 【0021】比較例

比較例として、膜厚20nmの従来のPb<sub>3</sub>Te<sub>79</sub>Se<sub>18</sub>単層からなる光記録用薄膜に、実施例と同様に光記録をした。得られた両方の光情報記録媒体について、走査電子顕微鏡（SEM）で記録ピットを観察し、孔（記録ピット）の幅（内径）を測定した。その結果、実施例の光情報記録用薄膜7においては、記録パワー8mWでは孔の幅（内径）は従来のものよりも0.2μm小さくなった。従って、記録ピットの径の効果が認められ、高密度記録を実現させることができた。

【0022】上記Bi<sub>49</sub>Sb<sub>49</sub>S<sub>2</sub>層4の代わりに、Sの含有量を一定にして、BiとSbの比を変えた層を用いたところ内径減少量は下記の表1のように変化した。

#### 【0023】

#### 【表1】

表1

Bi <sub>x</sub> Sb <sub>y</sub> S <sub>2</sub>	内径減少量 (μm)
Bi <sub>65</sub> Sb <sub>33</sub> S <sub>2</sub>	0.1
Bi <sub>58</sub> Sb <sub>40</sub> S <sub>2</sub>	0.2
Bi <sub>30</sub> Sb <sub>68</sub> S <sub>2</sub>	0.2
Bi <sub>20</sub> Sb <sub>78</sub> S <sub>2</sub>	0.15
Bi <sub>10</sub> Sb <sub>88</sub> S <sub>2</sub>	0.1
Bi <sub>5</sub> Sb <sub>93</sub> S <sub>2</sub>	0.0

【0024】これらの媒体を60℃、90%RHの雰囲気中で加速環境試験にかけたが、2000時間以上経過した後でも特に異常は生じなかった。ただし、Bi<sub>65</sub>Sb<sub>33</sub>S<sub>2</sub>はやや耐酸性に劣っていた。

【0025】また、上記Bi<sub>49</sub>Sb<sub>49</sub>S<sub>2</sub>層4の代わりに、BiとSbの比を一定にして、Sの含有量を変えた※30

※層を用い、3T信号のC/Nを測定した。また、孔あけに必要な最低の記録パワー（記録感度）についても測定した。結果を下記の表2に示す。

#### 【0026】

#### 【表2】

表2

S (at%)	C/N (dB)	記録感度 (mW)
0	62	7
1	62	6
10	62	6
15	62	5
20	60	5
25	55	4

【0027】実施例においては、光情報記録用薄膜7を構成する薄膜として、Pb<sub>3</sub>Te<sub>79</sub>Se<sub>18</sub>層5を用いたが、このPb-Te-Se以外の、Te-Se、Te-C、Ag-Te-CおよびAs-TeなどのTeを主成分とするTe系薄膜を用いた場合においても実施例と同様の効果が得られた。

【0028】また、Sの代わりに、O、N、C、As、Se、Si、Ge、Sn、Pb、Al、Ga、In、Tl、Zn、Cd、Au、Ag、Cu、Ni、Pd、Rh、Cr、Mo、WおよびTaからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を用いても実施例と同様の効果が得られた。

【0029】本実施例の2層構造光情報記録膜を用いると従来の記録膜よりも約1.7倍の情報を記録することができる。記録用レーザビームのスポット径が同一でも、これだけ多くの情報を記録できるので、技術進歩によりレーザビームのスポット径が更に小さくなれば、より一層多量の情報を記録することができるようになる。

#### 【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の2層構造光情報記録用薄膜におけるBiおよびSbを主成分とする層は、記録用ビームの照射を受けたとき、整った形状のピットで記録でき、なおかつ、従来の記録膜が持つ表面張力および粘性を変え、記録ピットが拡大することを

7

8

防止する。その結果、本発明の2層構造光情報記録用薄膜は形状の整った小さな記録ピットを形成することができ、高密度記録が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光情報記録媒体の一例の模式的断面図である。

【符号の説明】

- \* 1 透明基板
- 2 紫外線硬化樹脂層
- 3 有機下地層
- 4 B i S b 系層
- 5 T e 系層
- 6 案内溝
- \* 7 2層構造光情報記録薄膜

【図1】

